# (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

# 

#### (43) Date de la publication internationale 18 mars 2004 (18.03.2004)

# PCT

# (10) Numéro de publication internationale WO 2004/022787 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C13D 3/16
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002592
- (22) Date de dépôt international: 27 août 2003 (27.08.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

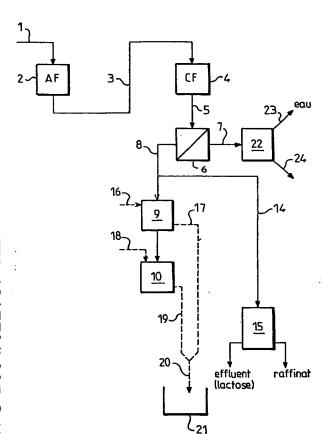
- (30) Données relatives à la priorité : 6 septembre 2002 (06.09.2002) FR 02 11042
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): AP-PLEXION [FR/FR]; 264, avenue de la Mauldre, F-78680 Epone (FR).

- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): THEO-LEYRE, Marc-André [FR/FR]; 14, rue Montecristo, F-75020 Paris (FR).
- (74) Mandataires: KEDINGER, Jean-Paul etc.; Cabinet Malemont, 42, avenue du Président Wilson, F-75116 Paris (FR).
- (81) États désignés (national): AU, NZ, US.
- (84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING BY NANOFILTRATION AN AQUEOUS SUGARY SOLUTION CONTAINING MONOVALENT AND POLYVALENT ANIONS AND CATIONS

(54) Titre: PROCEDE DE PURIFICATION PAR NANOFILTRATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE SUCREE CONTENANT DES ANIONS ET CATIONS MONOVALENTS ET POLYVALENTS



- (57) Abstract: The invention concerns a method for purifying an aqueous solution containing one or several sugars, polyvalent cations, monovalent metallic cations, monovalent anions and mineral polyvalent anions and/or organic acid anions, characterized in that it comprises the following steps which consist in: (a) substituting part at least of said polyvalent anions and/or said mineral polyvalent anions and organic acid anions respectively with monovalent metallic cations and/or monovalent anions; (b) nanofiltration of the solution resulting from step (a) to obtain a retentate; (c) demineralization of part at least of the retentate obtained in (b), and (d) regenerating cation and anion exchange resins used in step (c).
- (57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé de purification d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations. (a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents, (b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir un rétentat, (c) de déminéralisation d'une partie au moins du rétentat obtenu en (b), et (d) de régénération des résines échangeuses de cations et d'anions utilisées dans l'étape (c).



# Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AU, NZ, brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US

#### Publiée:

 sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

#### PCT/FR2003/002592

# Procédé de purification par nanofiltration d'une solution aqueuse sucrée contenant des anions et cations monovalents et polyvalents

La présente invention a pour objet un procédé de purification par nanofiltration d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques.

La purification par déminéralisation de produits liquides (tels qu'un sirop de glucose, des jus sucrés ou du lactosérum) au moyen de résines échangeuses d'ions est connue depuis de nombreuses années.

Le principe d'une telle déminéralisation est de faire percoler un tel produit liquide à travers une résine cationique et une résine anionique, le contre-ion de la première étant l'ion  $\mathrm{H}^+$  et le contre-ion de la seconde l'ion  $\mathrm{OH}^-$ .

En passant sur la résine cationique, les cations du produit liquide sont échangés avec les ions H<sup>+</sup> de la résine et en passant sur la résine anionique, les anions du produit sont échangés avec les ions OH<sup>-</sup> de cette résine, les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> ainsi libérés desdites résines s'associant pour donner de l'eau.

La régénération des résines ainsi utilisées est réalisée par passage d'un acide sur la résine cationique et d'une base sur la résine anionique et selon les rendements de régénération, les effluents de régénération peuvent contenir jusqu'à 2 à 3 fois la charge minérale extraite du produit liquide traité.

De tels effluents fortement salins constituent indiscutablement une source de nuisance.

En résumé, la déminéralisation de liquides contenant des minéraux au moyen de résines échangeuses d'ions impose l'utilisation d'un acide et d'une base pour leur régénération. Outre le coût de ces produits chimiques, cette opération de déminéralisation produit des effluents salins polluants et dont le traitement est onéreux.

Par ailleurs, la technique de nanofiltration est couramment utlisée comme moyen de pré-concentration de solutions aqueuses contenant des minéraux. Les ions monovalents de ces minéraux traversent la membrane de nanofiltration et se retrouvent donc pour l'essentiel dans le perméat, tandis que leurs ions polyvalents sont retenus par cette membrane et se retrouvent, pour l'essentiel,

concentrés dans le rétentat ; on obtient ainsi un effet de purification par déminéralisation qui reste cependant insuffisant.

PCT/FR2003/002592

Le but de la présente invention est la mise au point d'un procédé de purification économe en énergie et en produits chimiques et limitant la quantité et le nombre d'effluents produits.

L'idée à la base de ce procédé réside dans la modification de la composition ionique, sans déminéralisation, de la solution aqueuse à traiter afin d'améliorer l'effet de déminéralisation d'une nanofiltration mise en oeuvre sur la solution aqueuse ainsi modifiée.

Ainsi, la présente invention concerne procédé de un purification d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs cations polyvalents, des cations métalliques sucres, des monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, tels que lactate et citrate, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :

- (a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents pour obtenir une solution aqueuse appauvrie en cations polyvalents et/ou en anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques et contenant lesdits cations métalliques monovalents et/ou lesdits anions monovalents,
- (b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir en tant que rétentat, un jus sucré aqueux enrichi en sucres, en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques et en tant que perméat, un effluent aqueux contenant l'essentiel des anions et cations métalliques monovalents,
- (c) déminéralisation complémentaire d'une partie au moins du rétentat obtenu par l'opération (b), avec une résine échangeuse de cations dont le contre-ion est H<sup>+</sup> et une résine échangeuse d'anions dont le contre-ion est OH<sup>-</sup>, ces résines se chargeant ainsi respectivement en cations et anions résiduels du rétentat, et

(d) régénération d'une part, de ladite résine échangeuse de cations au moyen d'un acide minéral dont l'anion est de même nature que les anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ et d'autre part, de ladite résine échangeuse d'anions au moyen d'une base minérale dont le cation est de même nature que les cations métalliques monovalents présents dans la solution aqueuse de départ, ce qui produit des résines échangeuses régénérées et deux effluents de régénération contenant de manière prépondérante des anions et cations métalliques monovalents.

L'opération (a) ci-dessus livre une solution aqueuse enrichie en anions et/ou en cations métalliques monovalents et fortement appauvrie en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.

Au cours de l'opération (b), les sucres de la solution aqueuse issue de l'opération (a) se retrouvent dans le rétentat dans lequel se retrouvent également principalement les cations polyvalents et les anions polyvalents minéraux et/ou les anions d'acides organiques, restants. Quant aux ions monovalents, ils se retrouvent pour l'essentiel dans le perméat.

Il est à noter que grâce à l'opération (a) préalable, qui ne constitue pas en soi une opération de déminéralisation, on augmente dans la solution aqueuse la proportion des ions monovalents par rapport aux ions polyvalents et anions d'acides organiques ce qui entraîne une augmentation du taux de déminéralisation de ladite solution aqueuse au cours de l'opération (b).

Lorsque l'on cherche à éliminer de préférence les cations polyvalents présents dans la solution aqueuse à purifier, dans l'opération (a) la substitution des cations polyvalents avantageusement effectuée simultanément à la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques ou encore plus avantageusement effectuée sur la solution aqueuse ayant préalablement subi la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.

Par ailleurs, lorsque l'on cherche à éliminer de préférence les anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques présents dans la solution aqueuse à purifier, dans l'opération (a) la

substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques est avantageusement effectuée simultanément à la substitution des cations polyvalents ou encore plus avantageusement effectuée sur la solution aqueuse ayant préalablement subi la substitution des cations polyvalents.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, l'opération (a) de substitution comprend le traitement de la solution aqueuse avec une résine cationique dont le contre-ion est un cation métallique monovalent et/ou avec une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent.

Par ailleurs, le cation métallique monovalent formant le contre-ion de la résine cationique et l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique sont de préférence de même nature que respectivement lesdits cations métalliques monovalents et lesdits anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ; ceci évite l'introduction dans le processus d'ions étrangers et rend plus avantageux, comme on le verra ci-après, les opérations de régénération des résines cationique et anionique susmentionnées.

Selon une caractéristique importante du procédé de la présente invention, ce procédé comprend de préférence également une opération:

(e) de régénération de la résine cationique et/ou anionique, notamment par traitement de celle(s)-ci par du perméat obtenu lors de l'opération (b) de nanofiltration ci-dessus, ce perméat étant préalablement concentré au degré souhaité.

En procédant de la sorte, on fait utilisation, pour la régénération, des ions monovalents initialement présents dans la solution aqueuse à purifier ; ceci évite la mise en oeuvre de produits chimiques coûteux extérieurs au procédé et limite la production d'effluents source de nuisance.

Selon diverses variantes, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une ou plusieurs des opérations suivantes:

(f) chromatographie d'une partie du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir un effluent enrichi en sucre et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents; (g) traitement du perméat résultant de l'opération (b), par osmose inverse ou électrodialyse pour produire de l'eau et une fraction aqueuse enrichie en anions et cations métalliques monovalents.

On notera que selon une autre caractéristique du procédé de la présente invention, la résine cationique et/ou la résine anionique peuvent être régénérées par traitement de celle(s)-ci avec au moins l'un des liquides suivants, éventuellement concentrés, combinés à une partie au moins du perméat obtenu lors de l'opération (b) : effluents obtenus lors de l'opération (d), raffinat obtenu lors de l'opération (f), fraction aqueuse obtenue lors de l'opération (g).

Le procédé selon l'invention peut en particulier être utilisé pour la purification d'un lactosérum, d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum ou d'un jus sucré de betterave, de canne à sucre, de chicorée ou de topinambour, ce lactosérum, perméat ou jus comprenant des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, des anions Cl<sup>-</sup>, des cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> et des anions choisis essentiellement dans le groupe constitué par les anions phosphate et sulfate, les anions issus d'acides organiques et leurs mélanges.

La présente invention est illustrée ci-après, de manière non limitative, par la description d'un exemple de purification, faite en référence à la figure unique qui est la représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

La solution aqueuse soumise à ce procédé est dans l'exemple choisi, un perméat obtenu par ultrafiltration d'un lactosérum. Un tel perméat comprend pour l'essentiel du lactose, des acides organiques et des minéraux (en particulier des cations, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, des anions Cl<sup>-</sup> et phosphate et des anions d'acides organiques, tels que citrate et lactate).

Ce perméat est amené par un conduit 1 à l'entrée d'une colonne 2 garnie d'une résine anionique forte (AF), puis de la sortie de cette colonne 2 par un conduit 3 à l'entrée d'une colonne 4 garnie d'une résine cationique forte (CF).

La résine cationique forte est sous la forme  $Na^+$  ou  $K^+$ , c'est-àdire que son contre-ion est l'ion  $Na^+$  ou  $K^+$ ; la résine anionique

forte est sous la forme Cl<sup>-</sup>, c'est-à-dire que son contre-ion est l'ion Cl<sup>-</sup>.

On notera qu'en variante, ces deux résines pourraient être utilisées en mélange, auquel cas une seule colonne serait suffisante.

Lors du passage du perméat sur la résine anionique, il échange ses anions polyvalents minéraux (phosphate) et anions d'acides organiques (lactate, citrate) avec les ions Cl de la résine ; lors de son passage sur la résine cationique, il échange ses cations polyvalents (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) avec les ions Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> de la résine.

Le perméat se trouve ainsi débarrassé d'une partie substantielle de ses cations et anions polyvalents minéraux et de ses anions d'acides organiques, lesquels cations et anions ont été remplacés par des cations et anions monovalents ; ce perméat contient donc pour l'essentiel du lactose, des ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, des cations Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> résiduels, des anions phosphate résiduels et des anions d'acides organiques résiduels.

La solution aqueuse issue de la colonne 4 est ensuite amenée par un conduit 5 dans un appareil de nanofiltration 6 comportant une ou des membranes de nanofiltration perméables aux ions monovalents mais retenant le lactose, les ions polyvalents et les ions d'acides organiques.

Ainsi, sont issus de l'appareil 6 :

- d'une part, par le conduit 7 un perméat enrichi en ions  $Cl^-$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ , et
- d'autre part, par le conduit 8 un rétentat enrichi en lactose et en anions phosphate, anions issus d'acides organiques et cations  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ , résiduels ; ce rétentat contient en outre, une faible quantité d'ions  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Cl^-$ .

Par ailleurs, le conduit 8 est raccordé à une unité de déminéralisation du rétentat de la nanofiltration, unité dans laquelle est traitée une partie de ce rétentat.

Cette unité comprend une colonne 9 garnie d'une résine échangeuse de cations dont le contre-ion est H<sup>+</sup> suivie en série par une colonne 10 garnie d'une résine échangeuse d'anions dont le contre-ion est OH<sup>-</sup>.

Sur la résine échangeuse de cations est retenue une partie substantielle des cations monovalents (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) et des cations polyvalents Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> résiduels ; sur la résine échangeuse d'anions est retenue une partie substantielle des anions Cl<sup>-</sup>, des anions phosphate et des anions d'acides organiques (lactate, citrate) résiduels.

A la sortie de la colonne 10, on dispose donc d'une solution aqueuse sucrée pratiquement totalement déminéralisée.

Une partie du rétentat de nanofiltration peut être soumis à une chromatographie. A cet effet, une dérivation 14 est prévue sur le conduit 8, cette dérivation aboutissant à l'entrée d'une colonne de chromatographie 15. On extrait de cette dernière, d'une part un effluent enrichi en lactose et d'autre part un raffinat enrichi en minéraux (essentiellement Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>).

On notera que la résine échangeuse de cations garnissant la colonne 9 peut être régénérée par de l'acide chlorhydrique amené par un conduit 16 en tête de cette colonne 9. Les ions H<sup>+</sup> de cet acide se substituent aux cations monovalents Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> et cations polyvalents Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> qui ont été retenus sur cette résine lors du passage sur celle-ci du rétentat de nanofiltration. Il en résulte un premier effluent de régénération extrait par un conduit 17 et contenant des ions H<sup>+</sup> (HCl en excès), Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

De même, la résine échangeuse d'anions garnissant la colonne 10 peut être régénérée par une solution aqueuse de soude amenée par un conduit 18. Les ions OH de la soude se substituent aux anions Cl, phosphate, lactate et citrate qui ont été retenus sur cette résine lors du passage sur celle-ci du rétentat de nanofiltration issue de la colonne 9. Il en résulte un deuxième effluent de régénération extrait de la colonne 10 par un conduit 19 et contenant des ions Cl, phosphate, lactate et citrate, Na et OH (soude en excès).

Les premier et deuxième effluents de régénération sont ensuite réunis par un conduit 20 et reçus dans un bac 21.

On ajoutera que le perméat de nanofiltration évacué par le conduit 7 peut être traité dans une unité d'osmose inverse 22 pour obtenir d'une part de l'eau extrait par le conduit 23 et d'autre part, une fraction aqueuse (évacuée par le conduit 24) concentrée en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Comme cela ressort de ce qui précède, on dispose de toute une gamme de liquides produits au cours du procédé et avantageusement utilisables, éventuellement après concentration, pour la régénération de la résine cationique forte et la résine anionique forte garnissant les colonnes 2 et 4.

# Il s'agit :

- d'une fraction du perméat de nanofiltration évacuée par le conduit 7,
- de la fraction aqueuse saline évacuée de l'unité d'osmose inverse par le conduit 24,
  - d'une fraction du rétentat de nanofiltration,
  - du raffinat issu de l'unité de chromatographie 15,
  - des effluents de régénération reçus dans le bac 21.

On précisera que selon la teneur en cations et anions monovalents Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> de ces différents liquides utilisables pour la régénération des résines des colonnes 2 et 4, cette régénération pourra être effectuée soit en série, soit en parallèle.

On notera cependant que la régénération en parallèle est particulièrement préférée car elle évite tout risque de précipitation de sels insolubles tels que le phosphate de calcium, sur la résine cationique forte présente dans la colonne 4.

Cependant, la régénération en série des deux résines est possible sous réserve de contrôler le pH pour éviter tout risque de précipitation dans les résines.

Un liquide parfaitement adapté à une régénération en parallèle est constitué par les effluents reçus dans le bac 21 qui sont fortement chargés en ions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> provenant pour une partie non négligeable de l'acide chlorhydrique et de la soude utilisés pour la régénération des résines garnissant les colonnes 9 et 10.

Par ailleurs, le tableau ci-après montre l'influence du type de décalcification préalable à la nanofiltration, sur la performance de cette nanofiltration, le liquide traité étant un perméat résultant l'ultrafiltration d'un lactosérum (dénommé perméat de lactosérum dans ce tableau), le facteur de concentration de la nanofiltration étant de 4 et la membrane de nanofiltration étant du type DESAL 5 de la société américaine OSMONICS.

# Tableau

	Perméat de lactosérum	Rétentat de nanofiltration		
		Témoin	CF	AF puis CF
matière sèche (g/l)	50,0	187	187	187
cations totaux (éq./kg de matière sèche)	1,7	1,22	1,14	0,90
taux de réduction globale des cations (%)		28	33	47

<u>Témoin</u>:

absence totale de décalcification avant la nanofiltration.

CF:

décalcification par passage sur une résine cationique forte (SR1 LNA de la société

américaine Rohm and Haas).

AF puis CF:

décalcification par passage en série sur une résine anionique forte (IRA 458 de la

société américaine Rohm and Haas) puis sur une résine cationique forte.

Les données contenues dans ce tableau montre que le taux de réduction globable des cations est augmenté lorsque utilisation est faite du système CF seul et particulièrement augmenté lorsque utilisation est faite du système AF-CF; ce tableau montre donc la forte influence sur les performances de la nanofiltration d'une réduction préalable de la teneur en cations polyvalents, en anions polyvalents minéraux et en anions d'acides organiques aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents.

# REVENDICATIONS

- 1. Procédé de purification par nanofiltration d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :
  - (a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents, pour obtenir une solution aqueuse appauvrie en cations polyvalents et/ou en anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques et contenant lesdits cations métalliques monovalents et anions monovalents,
  - (b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir en tant que rétentat, un jus sucré aqueux enrichi en sucres, en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou en anions d'acides organiques et en tant que perméat, un effluent aqueux enrichi en anions et cations métalliques monovalents.
  - (c) de déminéralisation complémentaire d'une partie au moins du rétentat obtenu par l'opération (b), avec une résine échangeuse de cations dont le contre-ion est H<sup>+</sup> et une résine échangeuse d'anions dont le contre-ion est OH<sup>-</sup>, ces résines se chargeant ainsi respectivement en cations et anions résiduels du rétentat, et
  - (d) de régénération d'une part, de ladite résine échangeuse de cations au moyen d'un acide minéral dont l'anion est de même nature que les anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ et d'autre part, de ladite résine échangeuse d'anions au moyen d'une base minérale dont le cation est de même nature que les cations métalliques monovalents présents dans la solution aqueuse de départ, ce qui produit des résines échangeuses régénérées et deux effluents de régénération contenant de manière prépondérante des anions et cations métalliques monovalents.

- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'opération (a) la substitution des cations polyvalents est effectuée simultanément à la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques ou effectuée sur la solution aqueuse ayant subi préalablement la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.
- 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'opération (a) la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques est effectuée simultanément à la substitution des cations polyvalents ou effectuée sur la solution aqueuse ayant préalablement subi la substitution des cations polyvalents.
- 4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'opération (a) de substitution comprend le traitement de la solution aqueuse avec une résine cationique dont le contre-ion est un cation métallique monovalent et/ou avec une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent.
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le cation métallique monovalent formant le contre-ion de la résine cationique et l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique sont de même nature que respectivement lesdits cations métalliques monovalents et lesdits anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ.
- 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une opération :
  - (e) de régénération de la résine cationique et/ou de la résine anionique.
- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'opération (e) de régénération comprend le traitement de la résine cationique et/ou de la résine anionique avec du perméat obtenu lors de l'opération (b) de nanofiltration, après concentration de celuici au degré souhaité.
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'opération :
  - (f) de chromatographie d'une partie du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir un effluent enrichi en sucre

et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents.

- 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'opération :
  - (g) de traitement du perméat résultant de l'opération (b), par osmose inverse ou électrodialyse pour produire de l'eau et une fraction aqueuse enrichie en anions et cations métalliques monovalents.
- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend l'opération :

de régénération de la résine cationique et/ou de la résine anionique par traitement de celle(s)-ci avec au moins l'un des liquides suivants, éventuellement concentrés, combinés à une partie au moins du perméat obtenu lors de l'opération (b) : effluents obtenus lors de l'opération (d), raffinat obtenu lors de l'opération (f), fraction aqueuse obtenue lors de l'opération (g).

11. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la purification d'un lactosérum, d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum ou d'un jus sucré de betterave, de canne à sucre, de chicorée ou de topinambour, ce lactosérum, perméat ou jus comprenant des ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, des anions Cl<sup>-</sup>, des cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> et des anions choisis essentiellement dans le groupe constitué par les anions phosphate et sulfate, les anions issus d'acides organiques et leurs mélanges.

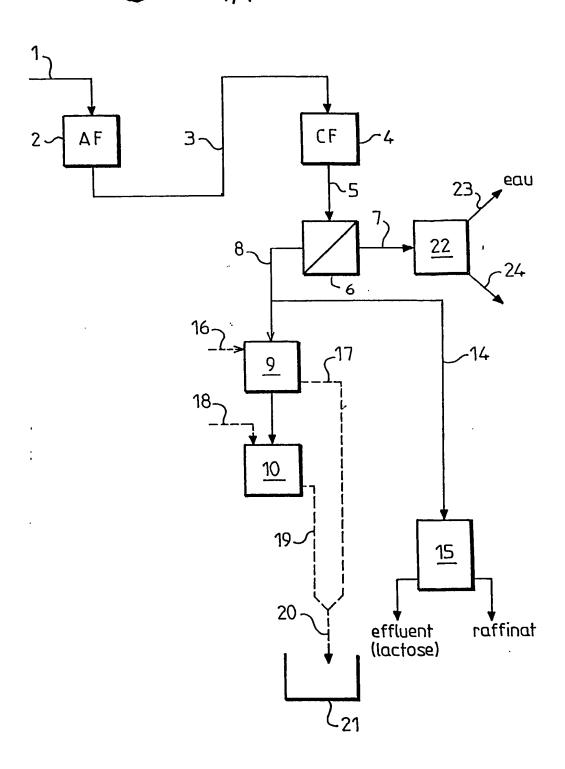


Figure unique